

<p>98-596866/51 A97 D<sub>2</sub>5 E19 (A) HENK 97.05.23  HENKEL KGAA *EP 879874-A2  97.05.23 97DE-1021708 (98.11.25) C11D 1/14, 1/04, 1/24, 1/52, 1/72, 1/83, 1/831, 1/90, 1/94, 3/075, 3/08, 3/386  Encapsulated detergent giving correct dose of concentrate without contact with skin - useful for manual cleaning especially dishwashing and soaking, has water-soluble or dispersible capsule, preferably of gelatin, containing anhydrous surfactant (Ger)  C98-179269 R(AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI)  Addnl. Data: HEES U, BARTHEL W, HUCHLER S, KUENZEL W, BAYARRI M, DE LEEBEECK N  98.05.14 98EP-108768</p>	<p>A(3-C1, 12-W5, 12-W12B) D(11-A1F1, 11-A1F2, 11-D1A, 11-D2) E(10-A9A)</p> <p>ion.  Also claimed is the use of agents containing anhydrous surfactant, encapsulated in (III), as manual cleaning or dishwashing agents.</p> <p><u>USE</u>  The products are useful for cleaning, especially for dish-washing and pre-treatment for softening persistent soil.</p> <p><u>ADVANTAGE</u>  Commercially-available detergents are usually fluid to viscous liquids and even concentrates have a high water content, which reduces the concentration of active material. Both solid and concentrated liquid detergents can irritate the skin. Consumers also tend to use over-doses of concentrates. Encapsulation makes it possible to use anhydrous surfactant without contact with the skin. The capsules can be made in various capacities to suit the normal doses for private or industrial use.</p>
<p>Encapsulated agents for manual cleaning, especially dishwashing, comprise:  (a) an agent containing 20-100 wt.% alkyl- and/or aryl-polyether sulphate surfactant(s) of formula <math>R^1(CHR^2CH_2O)_xOSO_3M</math> (I) and/or alkyl- and/or aryl sulphate surfactant(s) of formula <math>R^3OSO_3M</math> (II) and  (b) a water-soluble or water-dispersible encapsulating material (III).  <math>R^1, R^3</math> = 6-22 carbon (C) aliphatic hydrocarbyl and/or aromatic hydrocarbyl, optionally substituted by 1-18 C alkyl; <math>R^2</math> = hydrogen (H) and/or 1-4 C alkyl; <math>x</math> = 0.1-6; <math>M</math> = a metal cation or ammonium</p>	<p> EP 879874-A+</p>

#### PREFERRED CAPSULES

The capsules have a capacity of 0.5-300 ml. The material contains natural or synthetic polymer(s), especially gelatin.

#### PREFERRED

The agent contains 0-60 wt.% non-ionic and/or amphoteric surfactant(s), sequestrant and/or additive(s).

#### EXAMPLE

A composition for manual dish-washing contains 58.8 wt.% sodium 12-14 C fatty alcohol ether (2 ethylene oxide) sulphate, 29.4 wt.% sodium 12-14 C fatty alcohol sulphate, 7.8 wt.% cocoamidobetaine and 3.9 wt.% cocoyl-monoalkanolamide. This was encapsulated in gelatin. A solution of a 4.2 g capsule in 10 l water easily removed typical soil from glasses, crockery and cutlery. The cleaning power was comparable with that of a liquid formulation of the same composition.

(SB)  
(12pp0016DwgNo.0/0)



RECEIVED

APR 02 2003

GROUP 1700

|EP 879874-A



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 879 874 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: 98108768.7

(22) Anmeldetag: 14.05.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C11D 1/14, C11D 1/52,  
C11D 1/90, C11D 1/94,  
C11D 1/24, C11D 1/04,  
C11D 1/72, C11D 1/831,  
C11D 3/08, C11D 3/075,  
C11D 1/83, C11D 3/386

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.05.1997 DE 19721708

(71) Anmelder:  
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:  
• Hees, Udo, Dr.-Chem.  
47269 Duisburg (DE)  
• Barthel, Wolfgang, Dr.-Ing.  
40589 Düsseldorf (DE)  
• Huchler, Stefan, Dr. Dipl.-Phys.  
50375 Leverkusen (DE)  
• Künzel, Werner, Dipl.-Ing.  
40764 Langenfeld (DE)  
• Bayarri, Mario  
08025 Barcelona (ES)  
• De Leebeeck, Nancy  
2220 Heist op den Berg (BE)

### (54) Verkapseltes Reinigungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung einer umhüllten Wirksubstanz, enthaltend ein im wesentlichen wasserfreies Tensid oder Tensidgemisch, gefüllten Behälters aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material als Handgeschirrspülmittel oder Reinigungsmittel. Ebenfalls betrifft die Erfindung eine verkapselte Wirksubstanz, enthaltend mindestens ein Fettalkoholethersulfat und/oder ein Fettalkoholsulfat.

EP 0 879 874 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft manuelle Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel (HGSM) und Vorbehandlungsmittel zum Aufweichen hartnäckiger Verschmutzungen. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung einer umhüllten Wirksubstanz, umfassend eine Wirksubstanz, enthaltend ein im wesentlichen wasserfreies Tenside oder Tensidgemisch, und eine Umhüllung aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material, als manuelles Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen. Weiterhin betrifft die Erfindung eine umhüllte Wirksubstanz.

Herkömmliche Reinigungsmittel sind in der Regel als dünnflüssige bis viskose Flüssigkeiten formuliert. Eine solche flüssige Formulierung dient in der Regel einerseits dazu, eine relativ homogene Vermischung der Wirkstoffe in der Formulierung zu erreichen, zum anderen erlauben die flüssig formulierten Mittel dem Anwender zur Herstellung der eigentlichen Spül- oder Reinigungsflotte eine Dosierung des Mittels in das zum Spülen oder zur Reinigung verwendete Wasser, ohne mit dem Mitteln in Hautkontakt zu treten. Ein solcher Hautkontakt ist häufig unerwünscht, da die Mittel in konzentrierter Form oft eine irritierende Wirkung auf die Haut ausüben, die vom Anwender als unangenehm empfunden wird. Die Nachteile einer solchen flüssigen Formulierung bestehen jedoch beispielsweise darin, daß üblicherweise zum Einarbeiten fester Wirkstoffe ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil an Wasser dem Mittel zugefügt werden muß. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch im Hinblick auf ökonomische und ökologische Erwägungen nicht sinnvoll. Die Anwesenheit von Wasser im Mittel führt zu einer Reduzierung des Wirksubstanzgehaltes, da das Wasser an sich nicht die gewünschte Reinigungskraft aufweist. Der Wirksubstanzanteil pro Gewichts- oder Raumeinheit des Mittels wird daher, bedingt durch die Formulierung als Flüssigkeit, verringert.

Selbst höherkonzentrierte, kommerziell erhältliche flüssige Produkte weisen üblicherweise noch einen hohen Wasseranteil auf. Der Verbraucher neigt außerdem bei der Verwendung solcher Konzentrate in der Regel zur Überdosierung.

Formuliert man entsprechende Mittel jedoch als Feststoff, muß der Verbraucher zur Dosierung umständlich auf Dosierhilfen zurückgreifen. Dabei besteht die Gefahr eines Hautkontaktes mit dem konzentrierten Mittel, was zu den oben genannten Folgen führen kann.

Sowohl flüssige als auch feste Formulierungen von manuellen Reinigungsmitteln weisen damit gemeinsam den Nachteil auf, daß seitens des Anwenders eine genaue, ökologisch verträgliche und wiederholbare Dosierung nur schwer zu erreichen ist. Dies ist mit Rücksicht auf eine möglichst umweltverträgliche Anwendung nachteilig.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Dosierungsform für manuelle Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen zu finden, welche die oben geschilderten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, Dosierungsformen für Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen zu finden, die es erlauben, hochkonzentrierte, im wesentlichen wasserfreie Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen, auf für den Verbraucher einfache und ungefährliche Weise einsetzbar zu machen.

Die WO 94/14941 betrifft wäßrige neutrale oder leicht alkalische, maschinelle Geschirrspülmittel, die frei von anionischen und kationischen Tensiden sind. Die maschinellen Geschirrspülmittel können in wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter eingeschlossen sein, die beispielsweise aus Gelatine bestehen. Die Verwendung verkapselter Wirksubstanzen, enthaltend ein Tensid oder ein Tensidgemisch, als Handgeschirrspülmittel oder Reinigungsmittel wird in der Druckschrift nicht erwähnt.

Die EP-A 0 261 754 betrifft ein Gemisch aus Aminsäuren und langkettigen Alkylethersulfaten und flüssigen Polyethylenglykolen sowie Glycerin, verkapselt in einer elastischen Gelatine kapsel. Die Möglichkeit, eine Wirksubstanz, enthaltend ein Tensid oder ein Tensidgemisch, zu verkapseln und entsprechend gefüllte Gelatine kapseln als Handgeschirrspülmittel oder Reinigungsmittel einzusetzen, geht aus der Druckschrift nicht hervor.

Es wurde nun gefunden, daß Wirksubstanzen, enthaltend hochkonzentrierte Tensidgemische, wie sie beispielsweise in flüssig formulierten manuellen Reinigungsmitteln oder HGSM oder in Vorbehandlungsmitteln zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen vorkommen, in wasserlösliche oder wasserdispergierbare Umhüllungen verkapselt werden können, und daß solche umhüllten Wirksubstanzen sich zur Verwendung als manuelles Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen, problemlos eignen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer mit wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material umhüllten Wirksubstanz mit einem Gehalt an im wesentlichen wasserfreiem Tensid oder Tensidgemisch, als manuelles Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel (HGSM) oder Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen.

Unter "Wirksubstanz" wird im Rahmen der Erfindung der gesamte Inhalt der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Umhüllung verstanden. Dies kann beispielsweise ein einzelnes Tensid sein, es kann sich jedoch, wie nachfolgend erläutert werden wird, auch um ein Gemisch aus einem oder mehreren Tensiden und gegebenenfalls noch Sequestriermitteln und weiteren Zusatzstoffen, handeln. Der Begriff "Wirksubstanz" beinhaltet daher auch Stoffe, die

keinen, oder nur einen indirekten Beitrag zur Reinigungswirkung leisten (beispielsweise Parfum oder Farbstoffe).

Unter einem "manuellen Reinigungsmittel" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsmittel verstanden, das vom Anwender in konzentrierter Form erworben wird und zum Gebrauch in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 60°C aufgelöst wird. Mit dieser Reinigungsflotte können anschließend harte Oberflächen, wie Glas, Keramik, Beton, Metall, sowie lackierte oder polierte Oberflächen gereinigt werden. Der Reinigungsvorgang wird vom Anwender manuell vorgenommen. Unter "manueller Reinigung" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsvorgang verstanden, bei dem der Anwender in manuellem Kontakt mit dem zu reinigenden Objekt steht. Unter "manuellem Kontakt" wird auch ein Kontakt verstanden, der sich mit Hilfe eines mechanischen Hilfsmittels vollzieht, beispielsweise einem Lappen, einem Schwamm, einer Bürste oder einem Schrubber.

Die HGSM stellen eine Untergruppe der manuellen Reinigungsmittel dar. Zum Gebrauch werden die HGSM in der Regel in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 50°C aufgelöst, und die entstehende Spülflotte wird zum manuellen Reinigen von Eß- und Kochgeschirr eingesetzt. Bezüglich des Begriffs "manuelle Reinigung" gelten die oben gemachten Anmerkungen.

Unter "Vorbehandlungsmitteln zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen" werden im Rahmen der Erfindung Mittel verstanden, die zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen auf harten Oberflächen, insbesondere auf Eß- oder Kochgeschirr, dienen. Zur Anwendung werden diese Mittel in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 70°C aufgelöst und die zu reinigende Oberfläche wird mit der entstandenen Vorbehandlungsflotte behandelt. Im weiteren Verlauf des Textes umfaßt der Begriff "manuelles Reinigungsmittel" auch die Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen, sofern keine anderslautenden Angaben gemacht sind.

Insofern es sich bei der erfindungsgemäßen Verwendung oder beim erfindungsgemäßen Mittel um ein Vorbehandlungsmittel handelt, kann der mit den Vorbehandlungsmittel durchgeführte Behandlungsschritt auch ohne manuellen Kontakt seitens des Anwenders ablaufen. Hierzu wird das zu behandelnde Gut (beispielsweise Eß- oder Kochgeschirr) in die Vorbehandlungsflotte eingebracht und stehengelassen. Alternativ dazu ist es möglich, das zu behandelnde Gut in Wasser einzubringen, dem anschließend das Vorbehandlungsmittel zugefügt wird.

Unter einem "im wesentlichen wasserfreien Tensid oder Tensidgemisch" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Tensid oder Tensidgemisch verstanden, das weniger als etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als etwa 3 Gew.-% freies Wasser enthält. Der Begriff "freies Wasser" steht für Wasser, das nicht in einer der in der Wirksubstanz vorliegenden Komponenten in Form von Kristallwasser oder durch Adsorption gebunden ist.

Die Wirksubstanz, enthaltend das im wesentlichen wasserfreie Tensid oder Tensidgemisch, kann als Flüssigkeit, als hochviskose Paste oder vorzugsweise als Feststoff im Behälter vorliegen.

Die Umhüllung kann grundsätzlich eine beliebige Form aufweisen, wobei rationell und kostengünstig herstellbare Formen in der Regel bevorzugt sind. Hierzu gehören beispielsweise alle in Bezug auf wenigstens eine Achse rotations-symmetrischen Formen, beispielsweise die Kugelform, elliptische Formen oder zylindrische Formen, wobei als Umhüllung eine Kapsel in Form eines an beiden Enden durch Halbkugelschalen verschlossenen Zylinders bevorzugt ist. Die Umhüllung kann einteilig oder mehrteilig ausgebildet sein, wobei die einteilige oder die zweiteilige, öffnbare und verschließbare Form, bevorzugt ist.

Die Umhüllung weist einen Rauminhalt von etwa 0,5 bis etwa 300 ml auf. In diesem Bereich liegen die üblichen Dosierungsmengen, wie sie für manuelle Reinigungsmittel, insbesondere HGSM, im privaten oder industriellen Bereich eingesetzt werden. Vorzugsweise weist die Umhüllung einen Rauminhalt von etwa 0,8 bis etwa 30 ml, besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 20 ml auf. Für eine Anwendung als HGSM haben sich Umhüllungen mit einem Rauminhalt von etwa 1 bis 5 ml besonders bewährt. Für eine Anwendung als Reinigungsmittel können größere Rauminhalte sinnvoll sein, beispielsweise etwa 5 bis etwa 30 ml. Wenn große Mengen einer Reinigungsmittelflotte hergestellt werden sollen, beispielsweise bei einer Anwendung im industriellen Bereich, so können gegebenenfalls auch Rauminhalte von mehr als 300 ml sinnvoll sein.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Umhüllung ist wasserlöslich, oder zumindest wasserdispergierbar. Das heißt, daß das Material, aus dem die Umhüllung besteht, sich nach dem Einbringen in Wasser wenigstens teilweise auflöst oder zumindest eine Dispersion bildet, so daß die Umhüllung durchlässig wird und ein Stoffaustausch zwischen dem den Behälter umgebenden Wasser und den vom Behälter umschlossenen Inhaltsstoffen ermöglicht wird.

Die Zeit, die bis zu einer wenigstens teilweisen Auflösung des Behälters vergeht, liegt in etwa 35°C warmem Wasser bei etwa 10 bis 50 Sekunden, vorzugsweise bei etwa 20 bis 40 Sekunden. Hierbei kann der Auflösungsprozess durch Rühren unterstützt werden.

Die Umhüllung besteht dabei vorzugsweise aus einem Material, das mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält. Bevorzugt enthält das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Celluloseether, Alginsäure und/oder Alginate oder Pektinsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Weiterhin kann das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Zusatzstoffe enthalten, welche die Elastizität und Wasserlöslichkeit beeinflussen. Vorzugsweise enthält das Material,

aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine und einen Weichmacher, beispielsweise Glykol, Glycerin oder Sorbitol. Der Anteil an Weichmachern am Material, aus dem die Umhüllung besteht, beträgt in der Regel etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%.

Als Inhalt enthält die Umhüllung eine Wirksubstanz, mit einem Gehalt an im wesentlichen wasserfreiem Tensid oder Tensidgemisch, die im wesentlichen für die Spül- oder Reinigungswirkung verantwortlich ist. Das im wesentlichen wasserfreie Tensid oder Tensidgemisch enthält mindestens ein anionisches Tensid, sowie gegebenenfalls noch mindestens ein nichtionisches Tensid und/oder mindestens ein amphoterer Tensid. Die Wirksubstanz kann gegebenenfalls zusätzlich zum Tensid oder Tensidgemisch noch Sequestrierungsmittel oder weitere Zusatzstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Typische Beispiele für im Rahmen der Erfindung einsetzbare anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkan-sulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettsäureethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarkosinate, Fettsäuretauride, Acyllactinate, Acyloligoglykosidsulfate, Protein-fettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) oder Alkyl(ether)phosphate oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Das anionische Tensid oder die anionischen Tenside sind in dem im wesentlichen wasserfreien Tensidgemisch in der Regel in einem Anteil von etwa 5 Gew.-% bis etwa 100 Gew.-% enthalten. Der Anteil an anionischen Tensiden in HGSM liegt in der Regel bei etwa 5 bis etwa 100 Gew.-%. In manuellen Reinigungsmitteln sind üblicherweise unterschiedliche Anteile anionischer Tenside enthalten, in der Regel jedoch meist weniger als etwa 90 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung anionische Tenside aus der Gruppe der Alkyl-sulfate und der Alkylethersulfate. Hierzu zählen beispielsweise Tenside der allgemeinen Formel I



und die Tenside der allgemeinen Formel II



worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^3$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht.

Wenn der Rest  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylreste steht, handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I um Sulfate gemischter Ether, wie sie beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen mit Ethylenoxid und einem  $C_{1-4}$ -Alkylenoxid und/oder einem Gemisch aus mehreren  $C_{1-4}$ -Alkylenoxiden erhältlich sind. Eine solche gemischte Alkoxylierung kann auch sequentiell erfolgen, wobei Blockcopolyether (x = 2 oder mehr) entstehen. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf eine Formeldarstellung für jede mögliche Form der Polyether verzichtet.

Vorzugsweise wird daher im erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel, insbesondere im HGSM, eine Wirksubstanz verwendet, die als im wesentlichen wasserfreies Tensid oder Tensidgemisch etwa 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis etwa 100 Gew.-%,

a) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel I



oder

b) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel II



(II),

5 worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht,

10 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthält.

Besonders bevorzugt stehen die Reste  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare  $C_{8-16}$ -Kohlenwasserstoffreste, die vorzugsweise von oleochemischen Grundstoffen abstammen. Im letztgenannten Fall werden die anionischen Tenside als Fettalkoholethersulfate bezeichnet.

15 Fettalkoholethersulfate sind anionische Tenside, die großtechnisch durch  $SO_3$ - oder Chlorsulfonsäure(CSA)-Sulfatierung von Fettalkoholpolyalkylenethern und nachfolgender Neutralisation hergestellt werden. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 - 10 und insbesondere 2 - 5 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, 20 Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, wobei die Sulfate in der Regel in Form ihrer Alkalisalze, vorzugsweise als Natriumsalz, oder in Form ihrer Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Magnesiumsalze, oder als Gemische aus zwei oder mehr der letztgenannten Salze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind hier z.B. die im Handel erhältlichen Typen Texapon N oder Texapon K14 (Fa. Henkel, Düsseldorf).

25 Wird das im wesentlichen wasserfreie Tensid oder Tensidgemisch in einer Anwendung als Handgeschirrspülmittel verwendet, so ist es bevorzugt, wenn mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel I und mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel II enthalten ist. Das Verhältnis zwischen dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel I und dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel II beträgt dabei etwa 0,2:1 bis etwa 5:1, vorzugsweise etwa 1:1 bis etwa 4:1 und besonders bevorzugt etwa 1,5:1 bis etwa 2,5:1.

30 Für die Reinigungswirkung eines Vorbehandlungsmittels ist in der Regel ein pH-Wert im stark alkalischen Bereich (größer als etwa pH 9) sinnvoll. Tenside üben dabei hauptsächlich eine Funktion als Netzmittel zur besseren Benetzung der zu behandelnden Oberflächen mit der Reinigungsflotte aus, weshalb in der Regel alle Tenside mit zu diesem Zweck ausreichender Netzwirkung geeignet sind.

Bei einer Verwendung des im wesentlichen wasserfreien Tensidgemischs in einem Vorbehandlungsmittel zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen, ist es daher ausreichend, wenn lediglich ein Tensid der allgemeinen Formel II vorliegt.

Gegebenenfalls kann das im wesentlichen wasserfreie Tensidgemisch noch nichtionische Tenside enthalten. Hierbei können stark schäumende oder schwach schäumende nichtionische Tenside eingesetzt werden.

40 Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykolether, Fettsäureaminpolyglykolether, alkoxylierte Triglyceride, Alkyloligoglykoside, Fettsäure-N-Alkylglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel oder HGSM in der Wirksubstanz als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an lineare, aliphatische  $C_{8-16}$ -Alkohole. Als Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Ethylenoxid. 45 Typische Beispiele für Fettalkohole sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Besonders bevorzugt sind technische Fettalkoholmischungen, wobei die enthaltenen Fettalkohole etwa 12 bis etwa 18 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohole.

Besonders bevorzugt ist das Ethoxylierungsprodukt von Kokosfettalkoholen, wobei die Alkohole im Durchschnitt etwa 7 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

55 Ebenso als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Amide von Alkylcarbonsäuren, vorzugsweise von Alkylcarbonsäuren mit etwa 6 bis etwa 24 C-Atomen, mit Alkanolamiden, vorzugsweise Monoalkanolamiden. Besonders bevorzugt sind die Amide, die aus natürlichen oder synthetisch hergestellten Fettsäuren und Fettsäureschnitten mit Aminoethanol erhältlich sind, ganz besonders bevorzugt sind dabei die Monoethanolamide aus Kokosfettsäureschnitten, insbesondere den  $C_{8-14}$ -Fettsäureschnitten und Ethanolamin.

Weiterhin als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Alkylpolyglykoside oder die Fettsäureglucamide. Das nichtionische Tensid oder die nichtionischen Tenside können im manuellen Reinigungsmittel oder im HGSM beispielsweise als Netzmittel oder zur besseren Ablösung fetthaltiger Substanzen dienen. So können als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside beispielsweise auch die sogenannten Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^{10}O-(Z)_x$  eingesetzt werden.

In den so bezeichneten Verbindungen enthält der Alkylrest  $R^{10}$  6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkylreste. Solche Alkylreste  $R^{10}$  sind beispielsweise 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl-, 1-Myristyl-, 1-Cetyl- und 1-Stearylreste. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl- oder 1-Myristylreste. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die in der erfindungsgemäßen Wirksubstanz verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^{10}$  enthalten. Üblicherweise werden die Alkylpolyglykoside aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste  $R^{10}$  Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^{10}$

- im wesentlichen für  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen für  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen für  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen für  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen steht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylpolyglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Ebenfalls zum Einsatz in den erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmitteln oder HGSM geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide, beispielsweise Alkyl-N-Methylglucamide, wobei der Begriff Alkyl sich auf Alkylreste mit einer Kettenlänge von etwa 6 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen bezieht. Es kann vorteilhaft sein, wenn die beschriebenen nichtionischen Tenside nicht als alleiniges nichtionisches Tensid oder als alleinige nichtionischen Tenside sondern im Gemisch mit mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid eingesetzt werden, z.B. in Kombination mit Fettalkoholethoxylat, Alkylpolyglycosid, oder in Kombination mit Fettalkoholethoxylat und Glucamid oder in Kombination mit Glucamid und Alkylpolyglycosid. Gegebenenfalls sind auch quaternäre oder noch höhere Kombinationen der hier offenbarten nichtionischen Tenside möglich.

Die nichtionischen Tenside, insbesondere die Monoethanolamide, sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, insbesondere in den HGSM, in einer Menge von bis zu etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise jedoch in geringeren Mengen, etwa 40 Gew.-%, 30 Gew.-% oder 20 Gew.-%, enthalten. In einer besonderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in der Wirksubstanz etwa bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids oder eines Gemischs aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden.

Das Verhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden in der Wirksubstanz des erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittels oder HGSM beträgt etwa 99:1 bis etwa 30:1, vorzugsweise etwa 95:5 bis etwa 50:50.

Als amphoterer Tensid oder als amphotere Tenside sind beispielsweise die Betaine einsetzbar. Betaine werden überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung, von Aminverbindungen hergestellt. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogen-carbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U. Ploog in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 198, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A. O'Lennick et al. in HAPPI, Nov. 70 (1986), S. Holzman et al. in Tens. Det. 23, 309 (1986), R. Bibo et al. in Soap Cosm. Chem. Spec. Apr. 46 (1990) und P. Ellis et al. in Euro Cosm. 1, 14 (1994).

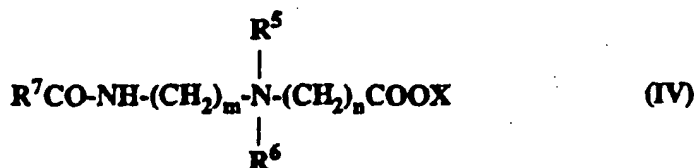
Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere von tertiären Aminen dar, die der allgemeinen Formel (III) entsprechen,



in der  $R^4$  für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $R^6$  für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $n$  für Zahlen von 1 bis 6 und  $X$  für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallion oder ein Ammoniumion steht.

Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin,  $C_{12-14}$ -Kokosal-kyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin,  $C_{16-18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

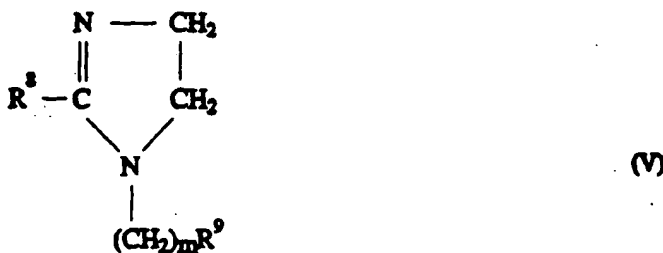
Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der allgemeinen Formel (IV) entsprechen,



in der  $R^7CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen,  $m$  für Zahlen von 1 bis 3 steht und  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $n$  und  $X$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capron-säure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearin-säure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit  $N,N$ -Dimethylaminoethylamin,  $N,N$ -Dimethylaminopropylamin,  $N,N$ -Diethylaminoethylamin und  $N,N$ -Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchlor-acetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von  $C_{8/18}$ -Kokosfettsäure- $N,N$ -dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imi-dazoline in Betracht, die der allgemeinen Formel (V) entsprechen,



in der  $R^8$  für einen Alkylrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen,  $R^9$  für eine Hydroxygruppe, einen  $OCOR^8$ - oder  $NHCO R^8$ -Rest und  $m$  für 2 oder 3 steht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethyl-ethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungspro- dukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar.

Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazo-



line auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C<sub>12-14</sub>-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Als gegebenenfalls einsetzbare Sequestrierungsmittel eignen sich solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetrassigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphorsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die genannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Bevorzugt wird Natriumnitrilotriacetat in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das manuelle Reinigungsmittel, eingesetzt.

Zu den geeigneten Sequestrierungsmitteln gehören ferner monomere Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren, insbesondere in Form der Alkalisalze, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Natriumgluconat.

Zu den bevorzugt eingesetzten Sequestrierungsmitteln zählen homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalze, wobei die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind. Besonders geeignet sind polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren, mit einem relativen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, beispielsweise oxidierte Polysaccharide gemäß der WO-A 93/08251, Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure, wie sie z.B. in der EP-A 022 551 charakterisiert sind. Das relative Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure.

Besonders bevorzugte Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere weisen ein relatives Molekulargewicht von 50000 bis 100000 auf.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als polymere Carboxylate, beziehungsweise Carbonsäuren, können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkoholderivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere zwischen 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzolderivaten ableitet, substituiert ist.

Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomeren werden Sollbruchstellen im Polymeren eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach den bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu dem Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

Der Anteil an organischen, carboxylgruppenhaltigen Gerüstsubstanzen im erfindungsgemäßen manuellen Reini-

gungsmittel oder HGSM kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der Gehalt an Polyphosphonsäuren bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, betragen. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt.

5 Als brauchbare sequestrierende Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner kristalline Alkalisilikate, beispielsweise Natriumwasserglas (Modul 2), sowie feinteilige Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ NaA anzusehen. Geeignete Zeolithe weisen ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in der DE-C 24 12 837) auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden  
10 Falle nicht. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Alumosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der EP-A 0 164 514 beschrieben. Insbesondere sind sowohl  $\alpha$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten  
15 werden kann, das in der WO-A 91/08171 beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion<sup>®</sup> 15 (Hersteller Rhône-Poulenc) im Handel. Der Gehalt an anorganischen Gerüstsubstanzen am manuellen Reinigungsmittel oder HGSM kann bis zu etwa 80 Gew.-% oder weniger, beispielsweise 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 25 Gew.-% und insbesondere etwa 10 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% betragen.

20 Die erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel oder HGSM sind vorzugsweise phosphatfrei. Sofern ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer Phosphate eliminierenden Abwasserreinigung), können auch polymere Alkaliphosphate, wie Natriumtripolyphosphat, anwesend sein, insbesondere in Vorbehandlungsmitteln zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen. Ihr Anteil kann bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, zum Beispiel  
25 des Alkalisilikats und/oder Alumosilikats, entsprechend vermindert wird.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weisen in der Regel einen pH-Wert von etwa 5 bis etwa 14 auf.

So lassen sich beispielsweise HGSM im neutralen bis leicht sauren pH-Bereich formulieren. Solche Reinigungsmittel weisen beispielsweise einen pH-Wert von etwa 5 bis etwa 8, vorzugsweise etwa 5,5 bis etwa 7,5, auf.

Manuelle Reinigungsmittel werden vorzugsweise in einem pH-Bereich von etwa 7 bis etwa 10 formuliert.

30 Zur Entfernung hartnäckiger Verschmutzungen können beispielsweise die Vorbehandlungsmittel, auch im höheralkalischen Bereich formuliert werden, d.h. sie können dann pH-Werte von etwa 9 bis etwa 14, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 13,5, aufweisen.

Weiterhin können in der Wirksubstanz als Zusatzstoffe noch untergeordnete Mengen von Farbstoffen, Parfümölen, Enzymen, Bleichmitteln, Aktivatoren, Komplexbildnern und dergleichen in Spül- und/oder Reinigungsmitteln üblichen  
35 Substanzen enthalten sein.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Wirksubstanz enthält die nichtionischen Tenside, die amphoteren Tenside, die Sequestriermittel oder die weiteren Zusatzstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, insgesamt in einem Anteil von 0 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise insgesamt in einem Anteil von etwa 8 bis etwa 40 Gew.-%.

40 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel, insbesondere für ein HGSM, umfassend eine Wirksubstanz und eine Umhüllung, wobei

A) die Wirksubstanz etwa 20 bis etwa 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis etwa 100 Gew.-%

45 a) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel I



50 und/oder

b) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel II



worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Kohlenwasserstoffreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht,

enthält, und

B) die Umhüllung wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.

Vorzugsweise enthält die Wirksubstanz etwa 0 bis etwa 80 Gew.-% nichtionische Tenside oder amphotere Tenside oder Sequestrieremittel oder Zusatzstoffe, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, und in einem besonders bevorzugten Fall enthält die Umhüllung Gelatine.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, jedoch nicht beschränkt.

## BEISPIELE

### Beispiel 1:

Handgeschirrspülmittel:

Ein Handgeschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzung wurde in eine Gelatinekapsel eingebracht:

58,8 Gew.-%  $C_{12-14}$ -Fettalkoholether (2EO) Sulfat Natriumsalz  
29,4 Gew.-%  $C_{12-14}$ -Fettalkoholsulfat Natriumsalz  
7,8 Gew.-% Kokosamidopropylbetain  
3,9 Gew.-% Kokosfettsäuremonoalkanolamid.

Nach dem Auflösen der Gelatinekapsel in 10 l Wasser (Inhalt der Kapsel: 4,2g), wurden problemlos typische Anschmutzungen von Gläsern, Geschirr und Bestecken entfernt. Die Reinigungsleistung ist dabei mit der Reinigungsleistung eines flüssig formulierten Produkts identischer Zusammensetzung vergleichbar.

### Beispiel 2:

Reinigungsmittel:

Ein Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzung wurde in Gelatinekapseln verkapselt:

28,5 Gew.-%  $C_{11-13}$ -Alkylbenzolsulfonat Natriumsalz  
47,1 Gew.-% Sasil (Fa. Henkel, Düsseldorf)  
9,4 Gew.-% Kokosfettalkoholsulfat-Na-Salz  
5,6 Gew.-% Kokosfettsäure-Na-Salz  
9,4 Gew.-% Kokosfettalkoholethoxylat mit durchschnittlich 7 Ethylenoxid-Einheiten

Mit einer durch Auflösen der Gelatinekapsel in Wasser hergestellten Reinigungsflotte konnten im Gardner-Test nach IPP vergleichbare Leistungen zu einer Reinigungsflotte erzielt werden, die durch Zugabe eines flüssigen Produktes identischer Zusammensetzung erhalten wurde.

### Beispiel 3:

Ein Vorbehandlungsmittel der folgenden Zusammensetzung wurde in Gelatinekapseln verkapselt:

27,3 Gew.-% Natriumwasserglas (Modul 2)  
61,4 Gew.-% Natriumtripolyphosphat  
6,8 Gew.-% Dodecylalkohol mit 6 Ethylenoxideinheiten  
4,1 Gew.-% Natriumdodecylsulfat  
0,4 Gew.-% Protease

Beispiel 4:

Versuche zum Auflöseverhalten der Gelatinekapseln in Wasser:

Die Kapseln wurden mit einem HGSM, entsprechend Beispiel 1, gefüllt und unter Rühren (50 U/min) in ein Becherglas mit 200 ml Wasser bei verschiedenen Temperaturen gegeben. Dann wurde visuell die Zeit bestimmt, bis das HGSM freigesetzt wurde.

Die Ergebnisse sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

**Kapsel 1: 30 mm Länge, 16 mm Durchmesser, gefüllt mit 0,8 g**

Freisetzen des Spülmittels

bei 35 °C: nach 20 s

40 °C: nach 20 s

45 °C: nach 10 s

**Kapsel 2: 15 mm Länge, 6 mm Durchmesser, gefüllt mit 0,4 g**

Freisetzen des Spülmittels bei

35 °C: nach 35 s

40 °C: nach 10 s

45 °C: nach 10 s

**Kapsel 3: 20 mm Länge, 12 mm Durchmesser, gefüllt mit 0,6 g**

Freisetzen des Spülmittels bei

35 °C: nach 40 s

40 °C: nach 20 s

45 °C: nach 15 s

**Patentansprüche**

1. Verwendung einer mit wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material umhüllten Wirksubstanz mit einem Gehalt an im wesentlichen wasserfreien Tensid, als manuelles Reinigungsmittel oder Handgeschirrspülmittel (HGSM).

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material einen Rauminhalt von 0,5 bis 300 ml aufweist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres enthält.

4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material Gelatine enthält.

5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz 20 bis 100 Gew.-%

a) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel I



und/oder

b) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel II



(II),

worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht,

enthält.

6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz 0 bis 60 Gew.-% nichtionische Tenside, amphotere Tenside, Sequestriermittel oder weitere Zusatzstoffe, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthält.
7. Umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel, insbesondere für ein Handgeschirrspülmittel (HGSM), umfassend eine Wirksubstanz und eine Umhüllung, wobei

A) die Wirksubstanz 20 bis 100 Gew.-%

a) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel I



(I)

und/oder

b) mindestens eines Tensids der allgemeinen Formel II



(II),

worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Kohlenwasserstoffreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht,

enthält, und

B) die Umhüllung wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.

8. Umhüllte Wirksubstanz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz 0 bis 60 Gew.-% nichtionische Tenside oder amphotere Tenside oder Sequestriermittel oder Zusatzstoffe, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthält.
9. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung Gelatine enthält.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 879 874 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
16.06.1999 Patentblatt 1999/24

(43) Veröffentlichungstag A2:  
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: 98108768.7

(22) Anmeldetag: 14.05.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 1/14**, **C11D 1/52**,  
**C11D 1/90**, **C11D 1/94**,  
**C11D 1/24**, **C11D 1/04**,  
**C11D 1/72**, **C11D 1/831**,  
**C11D 3/08**, **C11D 3/075**,  
**C11D 1/83**, **C11D 3/386**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 23.05.1997 DE 19721708

(71) Anmelder:  
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:  
• Hees, Udo, Dr.-Chem.  
47269 Duisburg (DE)  
• Barthel, Wolfgang, Dr.-Ing.  
40589 Düsseldorf (DE)  
• Huchler, Stefan, Dr. Dipl.-Phys.  
50375 Leverkusen (DE)  
• Künzel, Werner, Dipl.-Ing.  
40764 Langenfeld (DE)  
• Bayarri, Mario  
08025 Barcelona (ES)  
• De Leebeeck, Nancy  
2220 Helst op den Berg (BE)

(54) **Verkapseltes Reinigungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung einer umhüllten Wirksubstanz, enthaltend ein im wesentlichen wasserfreies Tensid oder Tensidgemisch, gefüllten Behälters aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material als Handgeschirrspülmittel oder Reinigungsmittel. Ebenfalls betrifft die Erfindung eine verkapselte Wirksubstanz, enthaltend mindestens ein Fettalkoholethersulfat und/oder ein Fettalkoholsulfat.

**EP 0 879 874 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 8768

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO 94 14941 A (BEROL NOBEL AB) 7. Juli 1994 * Seite 1, Zeile 17 - Zeile 25 * * Seite 2, Zeile 8 - Zeile 22 * * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 14 *	1-4,6	C11D1/14 C11D1/52 C11D1/90 C11D1/94 C11D1/24 C11D1/04 C11D1/72 C11D1/831 C11D3/08 C11D3/075
D,X	EP 0 261 754 A (R. P. SCHERER LTD.) 30. März 1988 * Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 18 *	7-9	
X	US 3 705 102 A (R. MAST) 5. Dezember 1972 * Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 26 * * Anspruch 1 *	7-9	
X	US 4 597 885 A (BERRY ET. AL.) 1. Juli 1986 * Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 45 * * Ansprüche *	7-9	
X	WO 96 24328 A (UNICHEMA CHEMIE B. V.) 15. August 1996 * Ansprüche 1,18 *	7-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		21. April 1999	
		Prüfer	
		Ketterer, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (Pct/C03)